Isomerieverhältnisse der Menthon- und Pulegonreihe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

Von

Erich Bark
aus Wischwill, Ostpreußen.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 5. Juli 1915

Referenten:

Prof. Dr. **Beckmann.**

Prof. Dr. **Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstr. 39

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

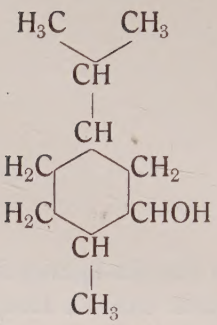
https://archive.org/details/IA41546508_0092

In den verschiedenen Mentha-Spezies findet sich eine Menge ätherischer Oele, aus denen sich als Hauptbestandteil ein Körper im festen Zustand hat abscheiden lassen, der infolge seiner Kristallisationsfähigkeit verhältnismäßig leicht in reinem Zustand zu erhalten war. Dieser Körper ist zahlreichen Untersuchungen unterworfen. Die ersten wichtigen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung stammen von Oppenheim[1], der neben Bestimmung des Siedepunkts, Schmelzpunkts und der optischen Aktivität seine Alkoholnatur durch Darstellung des Acetats, des Butryats und Chlorids festgestellt und ihm auch schließlich wegen seiner Analogie zum Borneol den Namen Menthol beigelegt hat. Doch da er durch Oxydation zu keinem Aldehyd kam, glaubte er einen Pseudoalkohol vor sich zu haben. Von weiteren Untersuchungen sind zu erwähnen die von Morya[2], der durch Oxydation des Menthols mit Chromsäure einen Körper $C_{10}H_{18}O$ erhielt, sowie von Atkinson und Yoshida[3], welche für Menthol den Smp. 42,5° und den Siedepunkt 212° fanden und ebenfalls nach Oxydation mit Kaliumbichromat den Körper $C_{10}H_{18}O$ erhielten.

Von größter Bedeutung für die Kenntnis des Menthols sind die Veröffentlichungen Beckmanns und seiner Schüler geworden, die im Jahre 1887 beginnen. Beckmann und Mehrländer[4] entschieden sich für folgende Konstitution des Menthols:

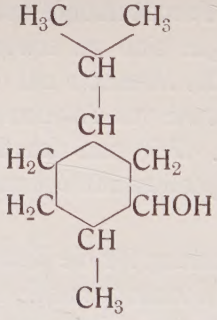
---

1 Oppenheim, C. r. 53 S. 379. Ann. Chem. 120 S. 350.
2 Morya, Ber. Ber. 14 S. 1110. Soc. 1881 I S. 77.
3 Atkinson u. Yoshida, Ber. Ber. 15 Ref. 944. Soc. 41 S. 49.
4 Mehrländer, Diss. Leipzig 1887.



Beckmann[5] oxydierte Menthol zu 1 Menthon, stellte das Oxim $C_{10}H_{18}NOH$ dar und behielt die Konstitution bei. Beckmann und Pleißner[6] kamen durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Pulegon zu Bromwasserstoffpulegon, aus dem sie durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung ein 1 Poleymenthon erhielten. Auf Grund seiner Untersuchung über das Pulegon hielt Beckmann weiter an der einmal angenommnen Konstitution des Menthols fest.

Baeyer[7] ist es gelungen, durch Darstellung von Tetrahydrocarveol

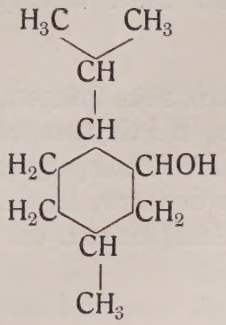


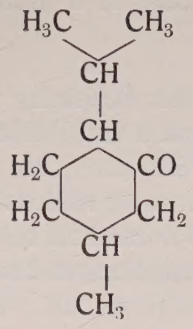
aus Carvol, bei dem ja die Stellung des Sauerstoffs im Molekül bekannt ist, und Vergleich des Tetrahydrocarveols mit Menthol nachzuweisen, daß die sekundäre Alkoholgruppe des letzteren im

---

[5] Beckmann, Ann. Chem. 250 S. 322.
[6] Pleißner, Ann. Chem. 262 S. 21.
[7] Baeyer, Ber. Ber. 26 I S. 820.

Molekül der Isopropylgruppe benachbart ist. Die Konstitutionen des Menthols und Menthons sind demnach folgende:





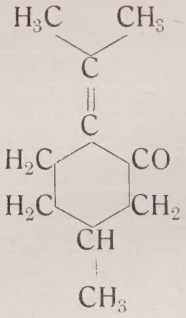
Alle weiteren Untersuchungen haben diese Konstitution bestätigt. Danach besitzt Menthol 3, Menthon 2 asymmetrische Kohlenstoffatome, es sind mithin vom ersteren 8, vom letzteren 4 optisch aktive Isomere zu erwarten, ganz abgesehen von den racemischen Gemischen. Beckmann hat sich mit weitgehendem Erfolge mit diesen Isomerieverhältnissen beschäftigt. l Menthon hat Beckmann[8] mit konzentrierter Schwefelsäure in d invertiertes Menthon übergeführt. Das Oxim dieses d invertierten Menthons war im Gegensatz zu l Menthoxim, das bei 58° schmolz und $[\alpha]_D = -42{,}51°$ drehte, zähflüssig und drehte $[\alpha]_D = -4{,}85°$. Bei der Reduktion von d invertiertem Menthon mit Natrium in alkoholischer Lösung[9] entstand neben l Menthol d Isomenthol vom Schmelzpunkt 78°—81° und $[\alpha]_D = +2{,}03°$. Ferner erhielten Beckmann und Ihßen[10] bei der Reduktion von d invertiertem Menthoxim zu Menthylamin und vorsichtiger Behandlung dieses Amins mit salpetriger Säure d Isomenthol Smp. 83° und $[\alpha]_D = +25{,}6°$. d invertiertes Menthoxim zerlegten Beckmann und Müller[11] über das Chlorhydrat hinweg

---

8 Beckmann. Ann. Chem. 250 S. 334.
9 Beckmann, Journ. pr. Chem. 55, S. 19 u. 30.
10 Ihßen, Diss. Leipzig 1903.
11 Müller, Diss. Leipzig 1908.

in d Isomenthoxim und l Menthoxim. Beckmann und Bohlmann[12] gelang es auch, d invertiertes Menthylamin mit Hilfe des Benzoats in d Isomenthylamin und l Menthylamin zu trennen.

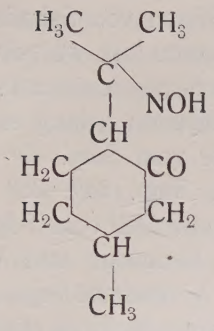
In naher Beziehung zu Menthon steht Pulegon, das sich, wie Beckmann und Pleißner zeigten, in Poleymenthon überführen läßt. Semmler[13], der Pulegon mit Kaliumpergamanat glatt zu Aceton und β Methyladipinsäure oxydierte, legte ihm untenstehende Konstitution bei, deren Richtigkeit sich bei allen weiteren Untersuchungen bestätigt hat.



Merkwürdig an Pulegon ist, daß Beckmann und Pleißner[14] bei der Oximierung keinen Körper von der erwarteten Formel $C_{10}H_{16}NOH$ erhielten, sondern einen Körper von der empirischen Formel $C_{10}H_{19}NO_2$, der demnach 1 Molekül Wasser mehr enthielt. Daß dieser Mehrgehalt nicht als Kristallwasser zu erklären ist, geht daraus hervor, daß bei der Reduktion mit Jodwasserstoff ein Körper $C_{10}H_{18}ONH$ erhalten wurde. Harries und Roeder[15] haben für den Körper die Konstitution aufgestellt:

---

12 Bohlmann, Diss. Leipzig 1911.
13 Semmler, Ber. Ber. 25, 3515.
14 Pleißner, Ann. Chem. 262 S. 61.
15 Harries u. Roeder, Ber. Ber. 31 S. 1805.



Um nun auf das Poleymenthon zurückzukommen, so sei erwähnt, daß Beckmann und Pleißner[16] aus diesem neben dem bekannten l Menthoxim Smp. 58° ein Poleymenthoxim $C_{10}H_{18}NOH$ vom Smp. 85° und $[\alpha]_D = -35{,}15°$ erhielten. Haller und Martine[17] haben Poleymenthoxim gleichfalls in Händen gehabt. Beckmann und Müller[18] wiederholten die Versuche und erhielten Poleymenthone von den Drehungen $[\alpha]_D = -3{,}75°$, $[\alpha]_D = -18{,}55°$, $[\alpha]_D = -23°$, aus denen sie gleichfalls das Oxim vom Smp. 85° darstellen konnten. Das Chlorhydrat vom Smp. 117°—118° war in sämtlichen Fraktionen einheitlich, ebenso wie das Natriumsalz des Oxims, aus denen sich wieder das Oxim vom Smp. 85° regenerieren ließ. Im übrigen hat Poleymenthon ähnliche Eigenschaften wie l Menthon und läßt sich auch zu einem Menthongemisch invertieren, das inbetreff der Drehung mit dem r invertierten Menthon identisch ist. Das invertierte Poleymenthoxim ist zähflüssig und ebenfalls identisch mit r invertiertem Menthoxim.

Ferner hat Beckmann[19] Pulegon in absolut ätherischer Lösung mit Natrium reduziert. Das Reduktionsprodukt war l Menthol. Haller und Martine[20] haben bei der Reduktion von

16 Pleißner, Ann. Chem. 262 S. 62.
17 Haller u. Martine, C. r. 140 I S. 1302.
18 Müller, Diss. Leipzig 1908.
19 Beckmann, Ann. Chem. 262 S. 30.
20 Haller u. Martine, C. r. 140 I S. 1302.

Pulegon nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens gearbeitet. Das Reduktionsprodukt war ein Gemisch von Menthol und Menthon. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum und fraktionierte Kristallisation gelang es ihnen, das natürlich vorkommende l Menthol vom Smp. 43° und $[\alpha]_D = -46{,}40°$, α Pulegomenthol vom Smp. 84°—85° und $[\alpha]_D = +30°$ und β Pulegomenthol, ein Oel vom Sdp. 212° und $[\alpha]_D = +2{,}60°$, abzuscheiden. Beckmann und Müller[21] haben trotz genauen Einhaltens der Versuchsbedingungen nur ein Gemisch von Menthon und flüssigem Menthol erhalten. Auch ein Variieren der Bedingungen führte sie nicht zu den Ergebnissen von Haller und Martine. Das flüssige Menthol drehte $[\alpha]_D = -6{,}65°$.

Im Gegensatz zu diesen aktiven Produkten hat Brunel[22] ein inaktives Menthol dargestellt, indem er nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens Thymol in Gegenwart von fein verteiltem Nickel katalytisch bei 160° zu Hexhydrothymol reduzierte. Zur Charakterisierung oxydierte er das Reaktionsprodukt zu Thymomenthon und führte es in sein Oxim vom Smp. 80° über, das er mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung zum Amin reduzierte. Das von ihm ebenfalls dargestellte Semicarbazon schmolz bei 159°. Sämtliche Körper waren optisch inaktiv.

Aus diesen Darlegungen scheint ersichtlich, daß die Isomerieverhältnisse in der Menthon- und Pulegonreihe noch keineswegs geklärt sind. Weitere Untersuchungen dürften daher nicht uninteressant sein.

Plan der Arbeit.

Zunächst ist Thymol bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung eines anderen Katalysators zu reduzieren und das Reaktionsprodukt mit Hilfe seiner Derivate zu untersuchen. Auch soll Kuppelung inaktiver Körper mit optisch aktiven

---

21 Müller, Diss. Leipzig 1908.

22 Brunel, C. r. 137 S. 1268.

Säuren unternommen werden, um eine Trennung des racemischen Gemisches herbeizuführen. Pulegon ist in der gleichen Weise katalytisch zu reduzieren und in seinen Derivaten mit den entsprechenden bereits bekannten Mentholabkömmlingen zu vergleichen.

Poleymenthoxim vom Smp. 85° werde auf seine Einheitlichkeit weiter geprüft und Pulegohydroxylamin $C_{10}H_{19}NO_2$ einer wirksamen Reduktion unterworfen mit dem Ziel, den gesamten Sauerstoff aus dem Molekül zu entfernen.

Ferner mögen noch die Invertierungsversuche Beckmanns und seiner Mitarbeiter betrachtet werden. Diese haben stets beim Arbeiten mit einem Schwefelsäure-Eisgemisch die Wahrnehmung gemacht, daß die Temperatur unter — 10° zu halten ist, da anderenfalls Rückinvertierung eintritt. Es liegt daher nahe, die Temperatur bei diesen Versuchen möglichst tief herabzusetzen, um eine weitgehende Invertierung zu erzielen. Da nun jedoch die bisher verwendete Schwefelsäure schon bei verhältnismäßig hoher Temperatur beim Abkühlen erstarrt und dem zu invertierenden Körper dann nur geringe Angriffsfläche bietet, ist die Schwefelsäure auszuschalten. Auch aus dem Grunde, daß die Konzentration der Säure beim Schmelzen des Eises zurückgeht und damit eine teilweise Rückinvertierung ermöglicht, ist Schwefelsäure nicht zu verwenden. Demnach sind bei der Wahl eines neuen Invertierungsmittels zwei Punkte zu berücksichtigen. Zunächst ist die Temperatur möglichst tief herabzusetzen, ohne daß Gefrieren eintritt, ferner darf die Konzentration des Invertierungsgemisches keine Aenderung erleiden. Diese ungünstigen Erscheinungen zu vermeiden, scheinen flüssiger Chlor- und Bromwasserstoff geeignet, die bei — 111,8° und — 88,5° schmelzen und bei — 83,7° und — 64,9° sieden. Eine Konzentrationsänderung ist auch nicht zu befürchten, da die flüssigen Gase nach Beendung der Reaktion sich ohne Gewaltmittel bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen können.

Experimentelles.

Thymomenthol

Hydrierung von Thymol.

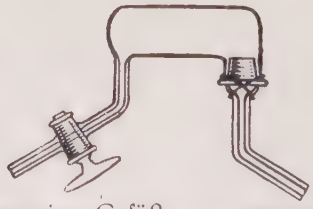
Als Katalysator kam Platinmohr zur Verwendung. 1 g Platinmohr wurde mit einer Lösung von 3 g Thymol in 30 g Pentan derart in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengebracht, daß sich der Verbrauch des Wasserstoffs jederzeit ohne Unterbrechen der Reaktion durch Messen verfolgen ließ. Während der ganzen Versuchsdauer wurde das Gefäß mit dem zu hydrierenden Körper geschüttelt. Für den Fall, daß die Reduktion unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff im Molekül bis zum Hexahydrothymol geht, sind bei 760 mm B. und 20° 1464 ccm Wasserstoff berechnet. Tatsächlich wurde die quantitative Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff beobachtet. Das Reaktionsprodukt war eine farblose Flüssigkeit, die den charakteristischen Mentholgeruch besaß, in Wasser sehr wenig, den üblichen organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich war. Kristalle waren nicht, trotz Impfens mit l Menthol und d Isomenthol, zu erzielen. Sdp. 214°. Die polarimetrische Bestimmung ergab $[\alpha]_D = \pm 0°$. Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit, daß alle Polarisationen in absolut alkoholischer Lösung bei 20° ausgeführt wurden, wenn nichts anderes bemerkt wird. Die Säulenlänge betrug 100 mm. Zum Polarisieren diente der Landolt-Lippichsche Apparat, als Beleuchtungsquelle die Beckmann'sche[23] Natriumlampe, die ein angenehmes und genaues Arbeiten ermöglicht.

Beim ersten Versuch waren zur völligen Hydrierung von 3 g Thymol 10 Tage erforderlich. Anfänglich führte ich den

---

[23] Beckmann, Ber. Ber. 45 II S. 2523.

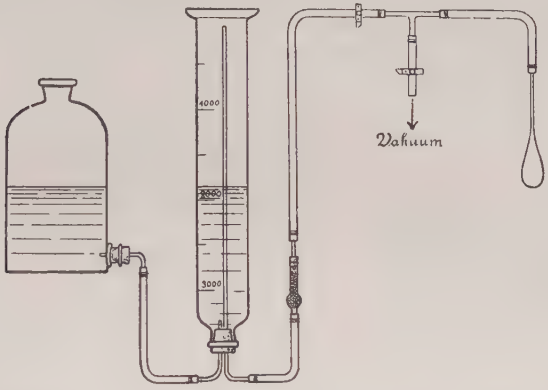
langsamen Verlauf auf Verunreinigung des Bombenwasserstoffs wie Arsen- und Antimonwasserstoff zurück. Der Wasserstoff mußte daher vor Eintritt in das Reaktionsgefäß zu seiner Reinigung über glühende elektrolytische Kupferdrehspäne streichen. Oder er mußte auch nacheinander durch ein Rohr mit Jod und Waschflaschen mit Lösungen von Natriumhyperchlorit, Natriumhydroxyd und Schwefelsäure gehen. Aber der derart gereinigte Wasserstoff führte nicht zu wesentlich besseren Ergebnissen. Das Platinmohr war nach Loew[24] dargestellt, indem eine gesättigte wässerige Lösung von Platintetrachlorid durch Formaldehyd in Gegenwart eines Ueberschusses von Natriumhydroxyd reduziert wurde. Als dann an Stelle des bisher verwendeten elektrolytischen Natriumhydroxyds solches, das aus metallischem Natrium selbst gewonnen war, genommen wurde, war ein ganz bedeutend wirksameres Präparat zu erzielen. Die in dem elektrolytischen Natriumhydroxyd vorhandenen Spuren von Schwermetallen dürften den Katalysator vergiftet haben. Mit diesem Platinmohr erfolgte die Reduktion von 3 g Thymol bei Gegenwart von 1 g Platin in 3 Stunden. Nicht hydriertes Thymol läßt sich mit Natronlauge ausschütteln, in der es ja infolge seines Phenolcharakters löslich ist. Versuche, unwirksam gewordene Platinpräparate durch Behandlung mit Natriumhyperchlorit und Wasserstoffsuperoxyd wieder zu aktivieren, verliefen erfolglos. Als Reduktionsgefäße dienten zunächst Schüttelenten.



Doch sind derartige Gefäße zu verwerfen, da sie beim Schütteln nie luftdicht schließen. Es mußte daher, um unter

[24] Loew, Ber. Ber. 28 S. 652.

Luftausschluß in einer reinen Wasserstoffatmosphäre arbeiten zu können, zwischen dem birnenförmigen Reduktionsgefäß und Gasometer ein T-Stück eingeschaltet werden, das ein Evakuieren des ersteren gestattet. Nebenstehende Zeichnung gibt ein Schema der Versuchsanordnung.



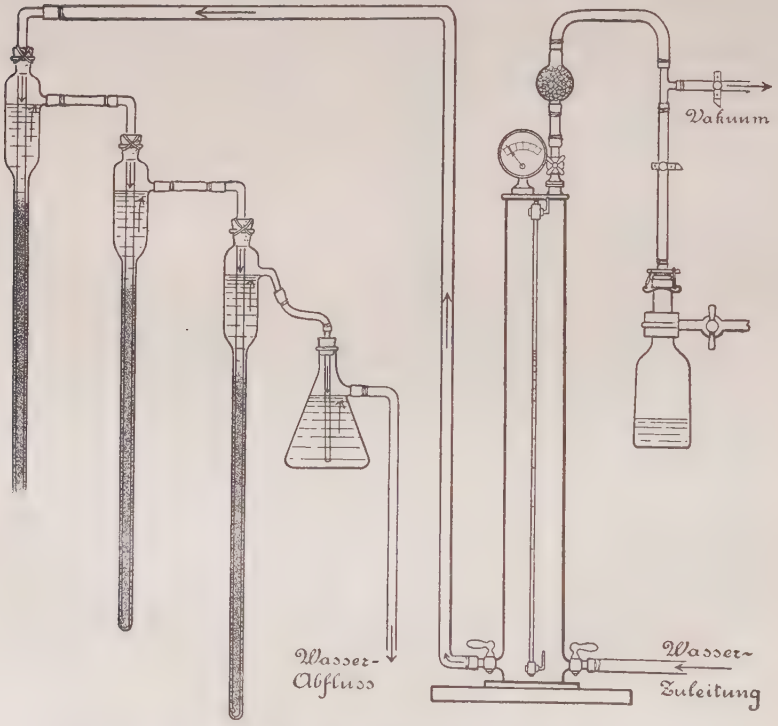
Schließlich wurde die Hydrierung bei einem Druck bis zu 3 Atmosphären ausgeführt. Der Wasserstoff wurde im Gasometer durch einen ständig durchfließenden Wasserstrom komprimiert. Nach dem Verlassen des Gasometers hat das Wasser, bevor es abfließen kann, einen Quecksilberdruckregulator zu passieren. Je nach der Länge der Quecksilbersäule, die das Wasser empor zu drücken hat, ist trotz wechselnden Drucks in der Wasserleitung im Gasometer ein konstanter Druck zu erzielen. Umstehende Zeichnung gibt ein Bild von der Apparatur, die in ähnlicher Weise aufgebaut ist, wie sie Skita[25] angibt.

Wie zu erwarten, verlief die Reaktion um so schneller, je größer der Druck war. Beim Arbeiten mit 1 Atmosphäre Ueberdruck betrug die Reaktionsdauer etwa nur die Hälfte der früheren, bei 2 Atmosphären gar nur den vierten Teil. Zu weiteren Versuchen diente auch als Reduktionsgefäß eine Wasserstoff-

---

[25] Skita, Kat. Red. org. Verb. S. 26.

bombe von 1 Liter Inhalt, die zwecks Füllung mit Wasserstoff mit einer vollen Wasserstoffbombe sich durch eine Messingspirale verbinden ließ. Sobald ein Ausgleich im Druck in den beiden Bomben eingetreten war, wurde das Verbindungsstück entfernt. Durch ein gewöhnliches Wasserstoffmanometer war der Druck in der kleinen Bombe zu ermitteln. In einem Falle wurden 40 g Thymol, gelöst in 200 g Pentan, unter Zusatz von



4 g Platinmohr, bei 40 Atmosphären Druck 2 Stunden geschüttelt. Das gesamte Thymol war quantitativ zu Hexahydrothymol reduziert. Doch schon beim dritten Versuch und den weiteren war bei sonst gleichen Bedingungen in derselben Bombe keine Spur Menthol gebildet. Das Eisenoxyd, das sich in der neuen und zunächst blanken Bombe nach den ersten Arbeiten an-

gesetzt hatte, muß wohl den Katalysator vergiftet haben. Zu weiteren Arbeiten diente ein Autoclav nach Pfungst mit Glaseinsatz, der nach geeigneter Umkonstruktion der Ventile direkt mit einer Wasserstoffbombe verbunden werden konnte, so daß bei einem Druck bis zu 200 Atm. Versuche möglich waren. Die Hydrierungsdauer war unter diesen Verhältnissen äußerst kurz.

Benzoylthymomenthol.

10 g Thymomenthol wurden 3 Stunden im Oelbad bei 160° mit einem Ueberschuß von Benzoësäureanhydrid zwecks Ueberführung in Benzoylthymomenthol erhitzt. Zur Entfernung des überschüssigen Benzoësäureanhydrids und der dabei gebildeten Benzoësäure wurde das Reaktionsprodukt eine halbe Stunde mit Sodalösung gekocht und ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung des Natriumbenzoats mit Wasser ausgeschüttelt. Nicht verestertes Menthol wurde durch Wasserdampfdestillation vom Benzoat getrennt. Benzoylthymomenthol ist ein zähflüssiges, hellgelb gefärbtes Oel, das auch trotz Impfens mit l Benzoylmenthol selbst nach über einem Jahr keine Kristallbildung zeigte.

Die polarimetrische Bestimmung ergab $[\alpha]_D = \pm 0^0$.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung:

0,1747 g Subst.: 0,5022 g CO_2; 0,1472 g H_2O.

Für $C_{10}H_{19}OOC_6H_5$:

Ber.: C 78,40; H 9,30.

Gef.: C 78,46; H 9,42.

Benzoylthymomenthol ließ sich durch einstündiges Kochen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge verseifen. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Kaliumbenzoats mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Aethers blieb Thymomenthol zurück, das die gleichen Eigenschaften wie vor seiner Veresterung zeigte. $[\alpha]_D = \pm 0^0$.

Kristalle waren auch aus dem über seinen Ester gereinigten Thymomenthol nicht zu erzielen.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,1677 g Subst.: 0,4735 g CO_2; 0,2407 g H_2O.

Für $C_{10}H_{20}O$:

Ber.: C 77,02; H 12,91.

Gef.: C 76,85; H 13,01.

Oxydation zum Thymomenthon.

40 g Thymomenthol wurden mit Beckmann'scher Chromsäuremischung[26] behandelt. Wie beim Menthol trat unter Dunkelfärbung Abscheidung einer Chromverbindung ein, die sich innerhalb weniger Minuten unter dauerndem Schütteln bei einer Temperatursteigerung bis auf 50° zu einem Oel zersetzte. Bei der Oxydation von l Menthol zum l Menthon beträgt die Reaktionsdauer ungefähr ½ Stunde, zuweilen ist auch schwaches Erwärmen erforderlich, um die Temperatur von 50° zu erreichen. Das Thymomenthon wurde ausgeäthert, zur Entfernung der Chromsalze wiederholt mit Wasser und Natronlauge ausgeschüttelt und schließlich noch zur Reinigung im Wasserdampfstrom in kleinen Mengen destilliert, um eine Invertierung zu vermeiden. Das Keton war eine farblose Flüssigkeit, die den charakteristischen Geruch des l Menthons aufwies. Es war optisch inaktiv und blieb es auch nach Invertierungsversuchen mit Schwefelsäure, welche analog wie bei l Menthon ausgeführt wurden[27].

Thymomenthonsemicarbazon.

Ein Gemisch gleicher Teile gesättigter wässeriger Lösungen von Semicarbacidchlorhydrat und Kalciumacetat wurde nach Baeyer[28] mit der berechneten Menge Tyhmomenthon und soviel Alkohol, wie zu einer Lösung erforderlich war, versetzt. Nach einigen Stunden begann die feinkristallinische Ausscheidung des Semicarbazons. Auf Zusatz von Wasser zur Mutter-

---

26 Beckmann, Ann. Chem. 250 S. 325.

27 Beckmann, Ann. Chem. 250 S. 334.

28 Baeyer, Ber. Ber. 27 S. 1918.

lauge schieden sich noch weitere Kristalle ab. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol besaßen alle Fraktionen den Schmelzpunkt 207°—208° und $[\alpha]_D = \pm 0°$.

Thymomenthoxim.

10 g Thymomenthon wurden nach Beckmann[29] ins Oxim übergeführt. 1 Mol Thymomenthon wurde in der 2½fachen Menge 90%igem Alkohol gelöst und mit 1,3 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumbicarbonat 4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Das Oxim wurde sodann mit Wasser gefällt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein zähflüssiges rotbraunes Oel, das die bekannte Oximreaktion — Löslichkeit in Alkali und verdünnter Schwefelsäure — zeigte. Nach der Destillation im Wasserdampf erstarrte der größte Teil kristallinisch. Die Kristalle, dicke, weiße Nadeln, waren in Petroläther schwer löslich und schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Pentan bei 99° bis 100°. Sein Chlorhydrat ließ sich aus der petrolätherischen Lösung des Oxims im Verhältnis 1 : 20 in Gestalt farbloser Nadeln vom Smp. 133° ausfällen. Sollte es beim Einleiten der Salzsäure schmierig niederschlagen, so erstarrt es beim Anreiben mit Essigester, der auch zum Umkristallisieren diente. Sämtliche Fraktionen besaßen denselben Schmelzpunkt 133° und $[\alpha]_D = \pm 0°$.

Titration.

0,2008 g Substanz verbrauchten 9,8 ccm n/10 NaOH.

Für $C_{10}H_{18}NOHHCl$:

Ber.: HCl 17,80.

Gef.: HCl 17,73.

Aus dem mit Soda in ätherischer Lösung zersetzten Chlorhydrat erhielt man wieder das Oxim vom Smp. 99°—100° und $[\alpha]_D = \pm 0°$. Das bei der Darstellung des Oxims neben den

[29] Beckmann, Ann. Chem. 250 S. 329.

Kristallen erhaltene Oel gab ebenfalls größtenteils ein kristallinisches Chlorhydrat vom Smp. 133° und $[\alpha]_D = \pm 0°$, das sich auch mit Soda zum Oxim vom Smp. 99°—100° und $[\alpha]_D = \pm 0°$ zersetzen ließ.

Erhitzte man bei der Darstellung des Oxims das Gemenge nur 1—2 Stunden auf dem Wasserbad, so erstarrte beim Fällen mit Wasser die gesamte Ausbeute sofort kristallinisch. Versuche, das Oxim durch Behandlung mit aktiven Säuren wie r Mandelsäure und α Bromcampher α slufosäure in seine optisch aktiven Komponenten zu spalten, verliefen ergebnislos.

Thymomenthoxim Smp. 82°.

5 g Thymomenthon, gelöst in 75 ccm Alkohol, wurden nach Auwers[30] mit konzentrierten wässerigen Lösungen von 5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 7,5 g Natriumhydroxyd 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers des mit Wasser gefällten und ausgeätherten Reaktionsproduktes hinterblieb sofort eine weiße Kristallmenge. Kristallgestalt: kleine weiße Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 82° schmolzen. $[\alpha]_D = \pm 0°$. Auch dieses inaktive Oxim ließ sich nicht in seine aktiven Komponenten spalten. Sein Chlorhydrat wurde wieder durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische oder petrolätherische Lösung dargestellt. Kristallgestalt dicke, weiße Nadeln. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester schmolzen sie bei 99°. $[\alpha]_D = \pm 0°$.

Titration.

0,2451 g Substanz verbrauchten 11,9 ccm n/10 NaOH.

Für $C_{10}H_{18}NOHHCl$:

Ber.: HCl. 17,73.

Gef.: HCl. 17,71.

---

[30] Auwers, Ber. Ber. 22 S. 605.

Das Chlorhydrat gab wieder mit Soda das ursprüngliche Oxim vom Schmelzpunkt 82° und $[\alpha]_D = \pm 0°$.

Stickstoffbestimmung.

0,1272 g Substanz gaben bei 757 mm B., t = 20°
Für $C_{10} H_{18} NOH$:
Ber.: N 8,28.
Gef.: 9,2 ccm N = 8,39.

Reduktion zum Amin.

Katalytisch wurde Thymomenthoxim vom Smp. 99°—100° in Gegenwart von Platinmohr weder bei gewöhnlichem, noch bei Ueberdruck reduziert. Die Reduktion war daher mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung auszuführen. Im Interesse guter Ausbeute wurde der Alkohol zuvor über Calcium destilliert. In eine Lösung von 6 g Thymomenthoxim in 45 ccm Alkohol wurden nach und nach 6 g in feine Scheiben zerschnittenes Natrium eingetragen. Sollte nicht alles Natrium gelöst werden, so ist am Schluss Erwärmen erforderlich. Es kann auch noch etwas Alkohol zugesetzt werden, um das gebildete Natriumalkoholat zu lösen. Das so dargestellte Amin wurde, da es begierig Kohlensäure aus der Luft anzog, in einer Wasserstoffatmosphäre mit Wasserdampf in eine Vorlage mit der zu seiner Bindung als Aminchlorhydrat berechneten Menge 0,5prozentiger Salzsäure übergetrieben. Das Destillationsprodukt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ein Ueberschuß von Salzsäure wurde mit Ammoniak abgestumpft, um ein Aufspalten des Amins durch die konzentrierter werdende Salzsäure zu verhindern. Der Rückstand setzte sich nach dem Eindampfen aus Chlorammonium und Thymomenthylaminchlorhydrat zusammen. Beide ließen sich mit Benzol leicht

von einander trennen, in dem ersteres im Gegensatz zu letzterem völlig unlöslich ist. Ausbeute 85%. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester erhielt man das Salz in feinen weißen Nadeln, die sich bei 273° bräunten und bei 288° geschmolzen waren. $[\alpha] = \pm 0^{0}$.

Titration.

0,1837 g Substanz verbrauchten 9,6 ccm n/10 NaOH.

Für $C_{10}H_{19}NH_2HCl$:

Ber.: HCl 19,03.

Gef.: HCl 19,05.

Benzoylthymomenthylamin.

4 g Thymomenthylaminchlorhydrat wurden nach Schotten-Baumann in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 6 g Natriumhydroxyd in 20 g Wasser versetzt. Dazu wurden unter Eiskühlung und Rühren mit einer Turbine 6 g Benzoylchlorid tropfenweise zugesetzt. Sofort fiel Benzoylthymomenthylamin in kleinen weißen Körperchen aus. Zur Entfernung des Ueberschusses von Benzoylchlorid wurde das Salz zweckmäßig in ätherischer Lösung mit Natronlauge geschüttelt. Benzoylthymomenthylamin war in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. In der zehnfachen Menge heißen Alkohols gelöst, schied es sich beim Erkalten größtenteils in kleinen glänzenden Nadeln wieder ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren war der Smp. 147°. Sämtliche Fraktionen waren konstant. Die polarimetrische Bestimmung im Chloroform ergab $[\alpha]_D = \pm 0^{0}$. Der Körper war gegen Erhitzen mit 20%iger Kalilauge beständig. Zum Verseifen war mehrstündiges Erhitzen mit einem Ueberschuß von 20%iger alkoholischer Kalilauge im Bombenrohr auf 160° erforderlich. Das freie Amin wurde mit Wasserdampf übergetrieben und gab wieder ein Aminchlorhydrit von gleichem Schmelzpunkt und Drehung wie das ursprüngliche.

Thymomentylamin α bromcampher α sulfonat.

3 g Thymomenthylaminchlorhydrat wurden mit Natronlauge in ätherischer Lösung ins freie Amin übergeführt und im Scheidetrichter mit einer gesättigten ätherischen Lösung der berechneten Menge α Bromcampher α sulfosäure geschüttelt. Nach einigen Minuten fiel ein fein kristallinischer Niederschlag aus. Beim Abdunsten des Aethers wurden noch weitere geringe Mengen des Salzes gewonnen. Ausbeute quantitativ. Das Salz war im Wasser schwer löslich. Für Benzol besaß es mittlere Löslichkeit und ließ sich daraus wieder mit Petroläther in sehr feinen weißen Nadeln fällen. Smp. 207°—208°. Die polarimetrische Bestimmung ergab $\alpha_D = +7{,}71°$, $[\alpha]_D = +76{,}21°$.

Bei einer fraktionierten Kristallisation wurden nur Fraktionen von gleichem Schmelzpunkt und Drehung erhalten. Durch ½ stündiges Erhitzen mit 20% iger alkoholischer Kalilauge ließ sich das Salz verseifen. Man kam wieder zu dem ursprünglichen Amin.

Pulegomenthol.

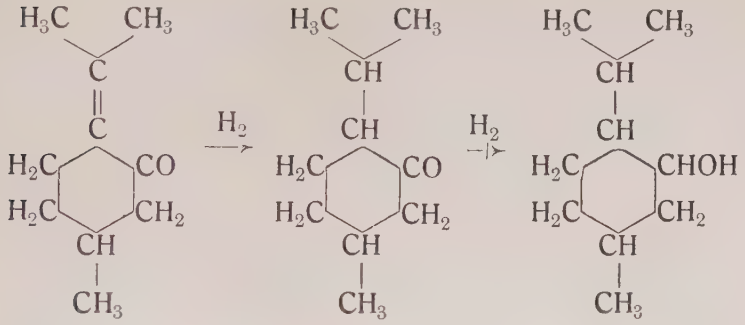
Reduktion von Pulegon.

Als Ausgangsmaterial diente Poleyöl, aus dem Pulegon nach Baeyer[31] isoliert werden konnte. 100 ccm Poleyöl wurden mit 200 ccm konzentrierter wässeriger Natriumbisulfitlösung und 50—60 ccm Alkohol einige Tage geschüttelt. Es schieden sich weiße langfaserige Kristalle ab, bis im Verlauf einiger weiterer Tage das ganze zu einem Kristallbrei erstarrte, der abgenutscht und mit Alkoholäther gewaschen wurde. Die Mutterlauge wurde mit Soda zersetzt. Das ausgeätherte Produkt wurde wie das Poleyöl zum Anfang nochmals behandelt und gab weitere Kristalle. Dieses wurde so lange wiederholt, bis keine Kristallabscheidungen mehr stattfanden. Das Pulegonbisulfit wurde durch Kochen mit 30%iger Kalilauge zersetzt, das dabei gewonnene Oel im Vakuum bei 15 mm und 100° bis 101° destilliert. $[\alpha]_D = +22{,}93°$. Ausbeute 45%. Das Pulegon zeigte die Eigenschaft, sich selbst beim Stehen im geschlossenen blauen Glasgefäß schwach gelb zu färben.

3 g Pulegon wurden in 30 g Pentan gelöst und unter Zusatz von 1 g Platinmohr der gleichen Versuchsanordnung unterworfen, bei der die Hydrierung des Thymols erfolgte. Für den Fall, daß die Reduktion unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen im Molekül bis zum Menthol geht, ist der Verbrauch von 976 ccm H bei 760 mm B und 20° berechnet. Die Aufnahme der berechneten Menge erfolgte bei gewöhnlichem Druck in 3 Stunden. Die Hälfte des Wasserstoffs — die Auf-

[31] Baeyer, Berl. Ber. 28 S. 652.

nahme von 2 Atomen Wasserstoff im Molekül — war bereits in 20 Minuten verbraucht. Danach verlief die weitere Reduktion träge. Es ist dieses wohl auf die Doppelbindung im Molekül des Pulegons zurückzuführen, die nach Art ihres chemischen Charakters große Additionsfähigkeit besitzt.



Dagegen, daß die langsamer fortschreitende Reduktion auf ein allmähliches Unwirksamwerden des Katalysators zurückzuführen ist, sprach der Umstand, daß neue Mengen Platinmohr keine wesentliche Beschleunigung herbeiführten. Die Anwendung von Druck erwies sich als günstig, um die Reaktionsdauer abzukürzen.

Pulegomenthol ist ein farbloses, leicht flüssiges Oel, das einen angenehmen Minzegeruch besitzt. Sdp. 212°. Die polarimetrische Bestimmung ergab: $\alpha_D = +\ 27{,}14°$, $[\alpha]_D = +27{,}14°$. Impfversuche mit Kristallen von l Menthol und d Isomenthol führten zu keinem Erfolg. Das von Haller und Martine dargestellte Pulegomenthol siedet ebenfalls bei 212°. $[\alpha]_D = +2{,}60°$.

Benzoylpulegomenthol.

Die Darstellung von Benzoylpulegomenthol erfolgte entsprechend der des Benzoylthymomenthols. Das Reaktions-

produkt war ein zähflüssiges, gelbbraunes Oel, das durch Wasserdampf bereits wieder zum Teil in seine Komponenten gespalten wurde. Es gelang nicht, das Oel durch Tierkohle zu entfärben. Der Färbung wegen war die Polarisation nur in einer 2%igen Lösung möglich. $[\alpha]_D = \pm 0^0$.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1901 g Substanz gaben 0,5452 g CO_2 und 0,1553 g H_2O.

Für $C_{10}H_{19}OOCC_6H_5$:

Ber.: C 78,40; H 9,30.

Gef.: C 78,22; H 9,14.

Beckmann und Müller[32] haben den Benzoylester des r invertierten Menthols als farbloses, zähflüssiges Oel von der Drehung $[\alpha]_D = +56{,}13^0$ erhalten. Beckmann[33] fand bei der Benzoylierung von d Isomenthol einen öligen Ester $[\alpha]_D = +9{,}50^0$. Beckmann und Ihßen[34] haben von dem von ihnen dargestellten Benzoylester des r Menthols leider keine Drehung bestimmt.

Das Benzoat wurde wie Benzolthymomenthol verseift, es wurde ein Oel gewonnen mit den Eigenschaften des ursprünglichen Pulegomenthols. Auch das über seinen Ester gereinigte Pulegomenthol zeigte keinerlei Neigung zur Kristallisation.

---

32 Müller, Diss. Leipzig 1908.

33 Beckmann, Journ. pr. Ch. 55 S. 20.

34 Ihßen, Diss. Leipzig 1903.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1697 g Subst.: 0,4762 g CO_2; 0,1972 g H_2O.

Für $C_{10}H_{20}O$:

Ber.: C 70,02; H 12,91.

Gef.: C 70,10; H 13,09.

Oxydation zum Menthon.

25 g Pulegomenthol wurden mit der Beckmannschen Chromsäurelösung geschüttelt. In 20 Minuten stieg die Temperatur auf 55° unter den übrigen schon beim Thymomenthon beobachteten Erscheinungen. Das Pulegomenthon wurde ausgeäthert, wiederholt mit Wasser und Natronlauge ausgeschüttelt und schließlich mit Wasserdampf destilliert. Pulegomenthon wurde als ein farbloses, leicht flüssiges Oel erhalten, das den Geruch des l Menthons besaß. Die Polarisation ergab folgende Werte: $\alpha_D = +21{,}18^0$, $[\alpha]_D = +21{,}18^0$.

Beckmann und Müller[35] haben d iso Menthol $[\alpha]_D = +26{,}3^0$ in sein Menthon übergeführt und hierbei ein d iso Menthon $[\alpha]_D = +93{,}2^0$ erhalten. Während in diesem Falle die Oxydation eine bedeutende Vermehrung der Drehung zur Folge hat, fand im vorliegenden Falle Verminderung statt. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei der Oxydation des l Menthols $[\alpha]_D = -50{,}70^0$ zu l Menthon $[\alpha]_D = -26^0$.

Pulegomenthonsemicarbazon.

Die Darstellung des Pulegomenthonsemicarbazons erfolgte wie die des Thymomenthonsemicarbazons. Schon nach einigen Minuten fiel das Semicarbazon in feinen weißen Nadeln zum großen Teil aus. Beim Zusatz von Wasser schieden sich noch weitere Kristalle ab. Ihr unscharfer Schmelzpunkt gab Veran-

---

35 Müller, Diss. Leipzig 1908.

lassung zu fraktionierter Kristallisation aus heißem Methylalkohol. Beim Erkalten der gesättigten heißen Lösung schieden sich zunächst Kristalle vom Schmelzpunkt 170°—174° ab. Nach weiterem wiederholten Umkristallisieren wurde schließlich eine konstante Fraktion vom Schmelzpunkt 184° erhalten. Durch Einengen von Mutterlaugen und Abnutschen der zuerst abgeschiedenen Kristalle ließ sich als leichter in Methylalkohol löslich eine zweite einheitliche Fraktion vom Smp. 116° gewinnen. Die Polarisation ergab folgende Werte:

I. Frk. Smp. 184° $\alpha_D = -3.12°$, $[\alpha]_D = -64{,}01°$.
II. Frk. Smp. 116° $\alpha_D = -1{,}30°$, $[\alpha]_D = -26{,}91°$.

Als Lösungsmittel dienten 2 Teile Chloralhydrat und 1 Teil Wasser[36].

Wallach[37] hat 1 Menthonsemicarbazon dargestellt und einen Körper vom Smp. 184° und $[\alpha]_D = -63{,}95°$ erhalten. Beckmann und Müller[38] haben den gleichen Körper vom Smp. 184° und $[\alpha]_D = -63{,}95°$ erhalten. Beckmann[39] hat aus r invertiertem Menthon ein Semicarbazon vom Smp. 166° bis 172° gefunden. Der unscharfe Smp. veranlaßte später Beckmann und Müller[40] zur fraktionierten Kristallisation. Sie erhielten dabei die folgenden konstanten Fraktionen:

I. Frk. Smp. 184° $[\alpha]_D = -64{,}33°$.
II. Frk. Smp. 116° $[\alpha]_D = +26{,}62°$.

Beide Fraktionen sind nach Smp. und Drehung mit den von mir aus dem Pulegomenthonsemicarbazon erhaltenen identisch. Die Ansicht Beckmanns[5], daß sich beim Ueberführen

---

36 Müller, Diss. Leipzig 1908.
37 Wallach, Ber. Ber. 28 S. 1963.
38 Müller, Diss. Leipzig 1908.
39 Beckmann, Ann. Chem. 289 S. 366.
40 Müller, Diss. Leipzig 1908.
41 Beckmann, Ann. Chem. 289 S. 360.

von r invertiertem Menthon in sein Semicarbazon neben geringen Mengen r Menthonsemicarbazon sich vorwiegend l Menthonsemicarbazon bildet, bestätigt sich auch für das Pulegomenthon.

Die Semicarbazone lassen sich leicht durch Schwefelsäure in ihre Komponenten zerlegen. Menthonsemicarbazon vom Smp. 116° war aufzuspalten, um zu erfahren, welches Menthon diesem Körper eigentümlich ist. Schwefelsäure mußte ausgeschaltet werden, da sie das freie Menthon sofort invertiert hätte. Versuche wurden zunächst mit dem Semicarbazon vom Smp. 184° angestellt, da es klar war, welches Menthon für den Fall, daß bei der Reaktion keine Invertierung als Nebenreaktion stattfand, herauskommen mußte.

l Menthonsemicarbazon wurde mit Natrium in alkoholischer Lösung in der Kälte und bei Siedehitze behandelt. Von der berechneten Menge Natrium, die zur Aufspaltung theoretisch erforderlich war, wurde schließlich bis zur sechsfachen gegangen. Das Semicarbazon blieb unangegriffen und konnte durch Wasser aus seiner Lösung quantitativ wieder gefällt werden. Bei einem Versuch wurden 6 g Semicarbazon in 100 g siedendem Alkohol gelöst und nach und nach mit 20 g Natrium in feinen Scheiben versetzt. Eine Probe ergab, daß das Semicarbazon unverändert war. Als das Ganze trotzdem der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde, trat nach einiger Zeit im Destillationsprodukt ein schwacher Menthongeruch auf. Nach 60stündiger Destillationsdauer war das letzte Menthon übergetrieben. Das Menthon war, wie auch bei der langen Einwirkungsdauer der Natronlauge nicht anders zu erwarten war, schwach invertiert und gab wieder l Menthonsemicarbazon vom Smp. 184°. Durch 15stündiges Kochen mit 30%iger alkoholischer Kalilauge wurde das Semicarbazon nicht angegriffen, ebenso blieb es unverändert, als es einem Wasserdampfstrom ohne Gegenwart von Natronlauge ausgesetzt wurde. Es trat also nur bei gleichzeitiger Einwirkung von Natronlauge und Wasserdampf eine hydrolytische Spaltung ein, die aber, da bei

ihr gleichzeitig Invertierung erfolgte, zum glatten Zerlegen des Semicarbazons vom Smp. 116° ungeeignet ist.

Pulegomenthonbisulfit.

Nach der für die Ausscheidung des Pulegons aus Poleyöl angewandten Methode wurde die Darstellung von Pulegomenthonbisulfit versucht, um über diese leicht abbaubare Verbindung eine Trennung der Isomeren des Menthons zu ermöglichen. Nach langem Schütteln und monatelangem Stehen war Pulegomenthon keine Verbindung eingegangen. Im periodischen System der Elemente ist Schwefel dem Selen und Tellur nahe benachbart. Versuche nun, Pulegomenthon vielleicht als Biselenit oder Bitellurit abzuscheiden, führten auch zu keinem Erfolg.

Invertierung von Pulegomenthon.

10 g Pulegomenthon $[\alpha]_D = +21{,}88^0$ wurden nach der Vorschrift von Beckmann[42] für die Invertierung von l Menthon behandelt. Ein Gemisch von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Wasser wurde in einer Kältemischung bis zur Abscheidung der ersten Kristalle abgekühlt, dazu wurden sodann unter Rühren mit einem Motor 10 g Pulegomenthon zugetropft. Auf der Oberfläche bildete sich ein gelbes Oel, dessen Farbe allmählich in braun überging. Nach dreistündigem Stehen wurde das Gemisch langsam auf eine große Menge klein gestoßenes Eis gegossen. Hierbei war zu beobachten, daß die Temperatur nicht über —10° stieg, da sonst Rückinvertierung eingetreten wäre. Bevor alles Eis geschmolzen war, wurde das Menthon ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Wasser, Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein farbloses, leicht bewegliches Oel, das den Geruch des l Menthons besaß. Die polarimetrische Be-

[42] Beckmann, Ann. Chem. 250 S. 334.

stimmung ergab $\alpha_D = +30{,}17^0$, $[\alpha]_D = +30{,}17^0$. Dieses Menthon gab ein zähflüssiges Oxim, dessen polarimetrische Bestimmung $[\alpha]_D = -7{,}23^0$ ergab.

Beckmann und seine Schüler haben häufig Invertierungen von l Menthon ausgeführt. Die Beobachtungen ergaben Drehungen, schwankend zwischen $[\alpha]_D = +20^0$ und $[\alpha]_D = +25^0$. Aus r invertierten Menthonen erhielten Beckmann und Müller[43], je nach der Drehungsgröße der Menthone, zähflüssige Oxime von den Drehungen $[\alpha]_D = -4{,}5^0$ bis $[\alpha]_D = -7^0$. Durch Verbesserung der Invertierungsmethoden ist es Beckmann und Bohlmann[44] gelungen, die bisher höchst beobachtete Drehung $[\alpha]_D = +30{,}52^0$ von r invertiertem Menthon zu erzielen. Wallach[45] dagegen hat bei Invertierungen von l Menthon nur Produkte mit einer Höchstdrehung $[\alpha]_D = +15^0$ erhalten. Beckmann[46] hat bei seinen Arbeiten die Beobachtung gemacht, daß man bei einer bestimmten Einwirkung von Säuren oder Basen auf Menthone, ganz gleich, ob sie links oder rechts drehen, stets rechts invertierte Menthone erhält. Diese Beobachtung stimmt auch mit der von mir beim Pulegomenthon angestellten überein.

Pulegomenthoxim.

Pulegomenthoxim wurde entsprechend dem Thyomenthoxim dargestellt. Es wurde als farbloses Oel erhalten, trotz Impfens mit Kristallen von l Menthoxim und Poleymenthoxim war nach Monaten keine Spur Kristallansatz zu verzeichnen. Es zeigte die bekannte Oximreaktion und im Verhältnis zu l Menthoxim größere Beständigkeit gegen Schwefelsäure. Noch nach tagelangem Stehen in einer Lösung von verdünnter Schwefelsäure ließ es sich daraus durch Alkali wieder fällen.

Die polarimetrische Bestimmung ergab folgenden Wert:

$$\alpha_D = +3{,}77^0, \quad [\alpha] = +43{,}19^0.$$

---

43 Müller, Diss. Leipzig 1908.
44 Bohlmann, Diss. Leipzig 1911.
45 Wallach, Annal. Chem. 276 S. 313.
46 Beckmann, Ann. Chem. 250.

Beckmann und Müller[47] haben aus d iso Menthon $[\alpha]_D = +93{,}2^0$ ein zähflüssiges Oxim erhalten, dessen Drehung auf $[\alpha]_D = +40{,}97^0$ angegeben wird. Während d iso Menthoxim im Verhältnis zu d iso Menthon schwächer rechts dreht, invertiertes r Menthoxim $[\alpha]_D = -6^0$ und l Menthoxim $[\alpha]_D = -42{,}5^0$ ebenfalls mehr nach links als die Menthone selbst drehen, findet beim Pulegomenthoxim durch Anlagerung der Oximidrogruppe eine schwache Verschiebung der Drehung nach rechts statt.

Pulegomenthoximchlorhydrat.

In einer Lösung von Pulegomenthoxim in Aether im Verhältnis 1:10 wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es fiel ein Oel aus, das bei weiterem Einleiten von Salzsäure wieder in Lösung ging. Bei anhaltendem Anreiben mit wasserfreiem Aether erstarrte das ganze Oel kristallinisch. Kristallgestalt Rhomboeder. Beim Umkristallisieren aus Essigester war der Smp. 129,5°. Die polarimetrische Bestimmung ergab $\alpha_D = +1{,}26^0$, $[\alpha]_D = +23{,}90^0$.

Titration.

0,1964 g Substanz verbrauchten 9,6 ccm n/10 NaOH.

Für $C_{10}H_{18}NOHHCl$:

Ber.: HCl 17,73.

Gef.: HCl 17,83.

Der als Lösungsmittel für das Oxim dienende Aether verdunstete nach dem Dekantieren von dem abgeschiedenen Oel ohne Rückstand. Mithin war das ganze Oxim in ein einheitliches Chlorhydrat übergeführt. Mit Soda zersetzt, gab das Chlorhydrat wieder ein ölförmiges Oxim $[\alpha]_D = +43{,}10^0$.

---

[47] Müller, Diss. Leipzig 1908.

Stickstoffbestimmung.

0,1589 g Substanz gaben bei 746 mm B und t =19° 11,5 ccm N = 8,32.

Für $C_{10}H_{18}NOH$:

Ber.: N 8,28.

Das von Beckmann und Müller[48] aus dem r Menthoxim gewonnene Chlorhydrat schmolz bei 132° und drehte $[\alpha]_D = +36{,}45°$.

Pulegomentoximbromhydrat.

Durch Einleiten von Bromwasserstoff in die ätherische Lösung des Oxims ließ sich auch das Bromhydrat erhalten. Nach einigen Minuten fielen weiße Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 133°—134° schmolzen. Der von den Kristallen dekantierte Aether verdunstete ohne Rückstand. Die gesamte Menge des Oxims war in ein einheitliches Bromydrat übergeführt.

Titration.

0,2217 g Substanz verbrauchten 8,9 ccm n/10 NaOH.

Für $C_{10}H_{18}NOH\,HBr$:

Ber.: HBr 32,36.

Gef.: HBr 32,49.

Die polarimetrische Bestimmung ergab:

$$\alpha_D = -1{,}19°,\ [\alpha]_D = -20{,}76°.$$

Die Anlagerung des Bromwasserstoffs hat demnach eine l invertierende Wirkung zur Folge. Nach dem Zersetzen des Bromhydrats mit Sodalösung resultierte ein zähflüssiges farbloses Oel. Die polarimetrische Bestimmung des freien Oxims ergab: $\alpha_D = -2{,}23°$, $[\alpha]_D = -22{,}74°$.

---

48 Müller, Diss. Leipzig 1908.

Pulegomenthoximjodhydrat.

Beim Einleiten von Jodwasserstoff in die ätherische Oximlösung fiel ein Oel aus, das, in Alkohol gelöst, auch einen Niederschlag von Jodsilber ergab. Eine Titration zeigte die Anwesenheit von viel zu geringen Mengen Jodwasserstoff. Längeres und kürzerel Einleiten von Jodwasserstoff führten auch zu keinem faßbaren Jodhydrat.

Benzoylpulegomenthoxim.

2 g Pulegomenthoxim wurden in 8 ccm Pyridin gelöst und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid zwei Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, mit Natronlauge zur Entfernung nicht gebundenen Oxims und Benzoylchlorids und mit Salzsäure und Wasser zur Beseitigung des Pyridins ausgeschüttelt. Ein zähflüssiges, gelbes Oel war das gewonnene Produkt, aus dem keine Kristalle zu gewinnen waren.

Nitrobenzoylpulegomenthoxim.

Um zu einem kristallisierten Körper zu kommen, wurde unter sonst gleichen Bedingungen Nitrobenzoylchlorid verwendet, da die Nitrogruppe die Kristallisation häufig günstig beeinflußt. Jedoch war das Reaktionsprodukt ebenfalls ein sehr zähflüssiges, gelbes Oel, das auch nicht kristallisieren wollte. Die polarimetrische Bestimmung ergab:

$$\alpha_D = 0{,}62^\circ,\ [\alpha]_D = +14{,}74^\circ.$$

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1784 g Subst.: 0,4832 g CO_2; 0,1228 g H_2O.

Für $C_{10}H_{18}NOOCC_6H_4NO_2$:

Ber.: C 66,84; H 7,60.
Gef.: C 66,99; H 7,79.

Kupplungsversuche des Oxims mit aktiven Säuren.

Versuche, das Oxim mit Bromcamphersulfosäure, r Milchsäure und r Mandelsäure zu kuppeln, um das Oxim über diese Salze hinweg auf seine Einheitlichkeit zu prüfen, führten zu keinen charakterisierten Produkten.

Reduktion zum Amin.

Versuche, Pulegomenthoxim unter gewöhnlichem wie unter Ueberdruck katalytisch zu reduzieren, schlugen fehl. Die Reduktion mußte daher nach den beim Thymomentylamin erfolgten Angaben ausgeführt werden. Da das Amin auch die Eigenschaft besaß, aus der Luft Kohlensäure anzuziehen, wurde es mit Wasserdampf in einer Wasserstoffatmosphäre in eine Vorlage mit der berechneten Menge Salzsäure übergetrieben. Das Pulegomenthylaminchlorhydrat war leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Ziemlich leicht löste es sich auch in heißem Benzol und in Essigester, aus denen es sich beim Erkalten größtenteils wieder abschied. Smp. über 280°.

Die polarimetrische Bestimmung in wässeriger Lösung ergab: $\alpha_D = -3{,}14°$, $[\alpha]_D = 35{,}61°$.

Titration.

0,2247 g Substanz verbrauchten 11,8 ccm n/10 NaOH.

Für $C_{10}H_{19}NH_2HCl$:

Ber.: HCl 19,03.

Gef.: HCl 19,16.

Nach den beim Thymomenthylamin gegebenen Vorschriften wurden auch von Pulegomenthylamin das Benzoat und das Bromcamphersulfonat dargestellt. Benzoylpulegomenthylamin lieferten bei Versuchen fraktionierter Kristallisation stets Fraktionen von geichem Smp. und Drehung. Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der Schmelzpunkte und Drehungsintensitäten des Pulegomenthylaminchlorhydrats, seines Benzoats und Bromcamphersulfonats sowie der entsprechenden Derivate der

l Menthylamins. Die Drehung des Chlorhydrats ist in wässeriger Lösung, die des Benzoats in Chloroform, die des Bromcamphersulfonats in Alkohol bestimmt.

	Pulegomenthylamin		l Menthylamin	
	Smp.	$[\alpha]_D$	Smp.	$[\alpha]_D$
Chlorhydrat	über 280°	—35,61°	über 280°	—35,66°
Benzoat	156°	—61,9°	156°	—61,9 °
Bromcampher-sulfonat	206°—207°	73,45°	206°—207°	+73,51°

Die entsprechenden Derivate stimmen in Schmelzpunkt und Drehung überein. Bei der Reduktion von r Pulegomenthoxim $[\alpha]_D = +43{,}19°$ ist somit ausschließlich l Menthylamin entstanden.

Die ausschließliche Bildung von l Menthylamin ist bisher nur bei der Reduktion von l Menthoxim beobachtet. Die Reduktion von r invertiertem Menthoxim führt zu einem Amin, das sich über sein Benzoat in r und l Menthylamin hat zerlegen lassen. r Menthoxim gibt ein einheitliches Menthylaminchlorhydrat vom Smp. 260°—263° und $[\alpha]_D = 7{,}48°$.

Poleymenthon.

10 g Pulegon $[\alpha]_D = +22{,}71°$ wurden in der 2½fachen Menge über Natrium getrocknetem Petroläther gelöst. In die mit Eis gekühlte Lösung wurde Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der Petroläther wurde sodann durch einen Luftstrom schnell verjagt, das Additionsprodukt abgenutscht, mit 50%igem Alkohol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden glänzende, körnige Kristalle vom Smp. 40,5° in 80%iger Ausbeute erhalten. Die Reduktion wurde genau nach den Angaben von Beckmann und Pleißner[49] vorgenommen. Es resultierte ein Menthon $[\alpha]_D = +8{,}36°$. Somit war Invertierung eingetreten. Nach der Destillation bei 104° und 25 mm Druck gab das Menthon ein flüssiges Oxim

[49] Beckmann und Pleißner, Ann. Chem. 262 S. 24.

$[\alpha]_D = -11{,}72^\circ$, aus dem sich über dsa Chlorhydrat hinweg zum Teil l Menthoxim vom Schmelzpunkt 58° abscheiden ließ. Weitere Darstellungen gaben

Menthon $[\alpha]_D = -7{,}68^\circ$, daraus flüssiges Oxim $[\alpha]_D = -6{,}12^\circ$.
Menthon $[\alpha]_D = -6{,}45^\circ$, daraus flüssiges Oxim $[\alpha]_D = -8{,}19^\circ$.

Die Destillation des Menthons im Vakuum war in den beiden letzten Fällen vermieden. In der Hauptsache war wieder l Menthoxim gebildet, wie sich bei der Behandlung des zähflüssigen Chlorhydrats mit Aceton oder Essigester herausstellte. Die Versuchsbedingungen wurden variiert, folgende Vorschrift erwies sich schließlich als geeignet:

20 g Bromwasserstoffpulegon wurden in der 8fachen Menge absoluten Alokhols gelöst. Unter Eiskühlung und häufigem Umschütteln wurde gereinigter Zinkstaub in kleinen Mengen nach und nach eingetragen. Die Reinigung des Zinkstaubes erfolgte durch einstündiges Erhitzen mit 10%igem Ammoniak. Der Zinkstaub wurde abgenutscht und mit Alkohol sorgfältig nachgewaschen. Nach Möglichkeit ist ein Trocknen des Zinkstaubes an der Luft zu verhüten, um eine Oxydation an der Luft zu verhindern. Der Zinkstaub wurde daher unter Alkohol aufbewahrt. Sobald auf Zusatz von Wasser sich ein bromfreies Oel abschied, wurde das Ganze auf Eis gegossen und 2 Stunden sich selbst überlassen. Danach wurde es abgenutscht, mit Aether nachgewaschen und endlich ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dieser Arbeitsweise wurden Menthone erhalten, die $[\alpha]_D = -16{,}88^\circ$, $[\alpha]_D = -13{,}57^\circ$, $[\alpha]_D = -14{,}51^\circ$, $[\alpha]_D = 13{,}97^\circ$ drehten.

Poleymenthoxim.

10 g Poleymenthon wurden in 40 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Dazu wurden ebenso heiße Lösungen von 6 g Hydroxylaminhydrochlorid in 6 ccm Wasser und 6 g Kaliumhydroxyd

in 6 ccm Wasser gegeben. Unter dauerndem Umschütteln ließ man die Mischung erkalten. Bei Wasserzusatz fiel ein zähflüssiges Oel aus, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Trocknen und Absaugen des Aethers im Vakuumexsikkator hinterblieb ein zähflüssiges Oel. Beim Anreiben mit Petroläther wurden weiße Kristalle abgeschieden, während der größte Teil des Oels in Lösung ging. Die Kristalle schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester bei 126°—127°. Sie bestanden aus rhombischen Säulen, deren Kanten beim langsamen Verdunsten des Essigesters bis 5 mm wuchsen. In die trockene ätherische Lösung im Verhältnis 1 : 10 des öligen Rückstandes des Körpers vom Smp. 126°—127° wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es fiel ein Oel aus, das beim Behandeln mit Aceton zum größten Teil erstarrte. Der abgenutschte feste Rückstand wurde mit Soda zersetzt und gab nach öfterem Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol l Menthoxim vom Smp. 58° und Polymenthoxim vom Smp. 85°. Der Schmelzpunkt des letzteren konnte noch weiter auf 87°—88° emporgedrückt werden. Seine Drehung $[\alpha]_D = -35{,}21°$ stimmte mit der bisher beobachteten überein. Sein Chlorhydrat schmolz bei 117°—118°, drehte $[\alpha]_D = -61{,}01°$ und war in sämtlichen Fraktionen einheitlich. Mit Soda gab es wieder das ursprüngliche Oxim. Versuche, das Oxim über seine Derivate mit Bromcampfersulfosäure, r Mandelsäure und r Milchsäure weiter in Isomere zu zerlegen, gaben nur zähflüssige Oele.

Reduktion zum Amin.

Das Oxim vom Smp. 87°—88° wurde nach der beim Thymomenthoxim beschriebenen Methode zum Amin reduziert. Neben dem Amingeruch trat im Destillationsprodukt schwacher Menthongeruch auf. Es wurde daher ausgeäthert und gab nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers ein schwach gelb gefärbtes Oel in etwa 5% der Gesamtausbeute. Das Oel ließ sich restlos durch sein Semicarbazon vom Smp. 184° als l Menthon identifizieren.

Das in Aether unlösliche Poleymenthylaminchlorhydrat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Essigester über 280°. Die polarimetrische Bestimmung ergab $\alpha_D = 3{,}56°$, $[\alpha]_D = -35{,}72°$.

Sämtliche Fraktionen zeigten gleichen Smp. und Drehung. Das Benzoylderivat des Amins schmolz bei 156° und drehte $[\alpha]_D = -61{,}88°$, das Bromcamphersulfonat schmolz bei 206° bis 207° und drehte $[\alpha]_D = +73{,}45°$. Die Daten dieser Salze stimmen mit den entsprechenden des l Menthylamins überein. Bei der Reduktion des Poleymenthoxims war demnach neben geringen Mengen l Menthons in der Hauptsache l Menthylamin entstanden.

Körper vom Smp. 126°—127°.

Die bei der Darstellung des Poleymenthoxims erhaltenen Kristalle vom Smp. 126°—127° besaßen die bekannte Oximreaktion. Die polarimetrische Bestimmung ergab: $\alpha_D = +7{,}59°$, $[\alpha]_D = +33{,}90°$.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen.

I. 0,1513 g Subst.: 0,3588 g CO_2; 0,1378 g H_2O.
II. 0,1310 g Subst.: 0,3114 g CO_2; 0,1225 g H_2O.
III. 0,1219 g Subst.: 0,2895 g CO_2; 0,1143 g H_2O.
IV. 0,1542 g Subst.: 10,6 ccm N (22°, 761 mm).
V. 0,1611 g Subst.: 11,98 ccm N (22,5°, 760 mm).

Für $C_{10}H_{19}NO_2$:

Ber.:	C 64,81;	H 10,34;	N 7,57.
I. Gef.:	C 64,68;	H 10,19.	
II. Gef.:	C 64,82;	H 10,46.	
III. Gef.:	C 64,77;	H 10,49.	
IV. Gef.:	—	—	N 7,84.
V. Gef.:	—	—	N 7,74.

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Bestimmung erfolgte nach Beckmann durch Gefrierpunktserniedrigung. Als Lösungsmittel dienten 25 g Benzol.

g Substanz	g Lösungsmittel	% Gehalt	Beob. Depression	Molekulargewicht Gef.	Ber.
0,075	25	0,3000	0,060°	256	185,6
0,1398		0,5592	0,105°	272,7	
0,2011		0,8044	0,141°	290,9	
0,2716		1,0864	0,185°	300,7	
0,3468		1,3872	0,230°	308,8	
0,4291		1,7164	0,271°	324,3	
0,4958		1,9832	0,307°	330,8	
0,5701		2,2804	0,346°	337,4	
0,6285		2,5140	0,370°	347,9	
0,6931		2,7724	0,410°	346,7	
0,7636		3,0544	0,410°		

Wie aus der Aufstellung ersichtlich, fand eine stete Vergrößerung des Moleküls durch ständig fortschreitende Association statt. Eine weitere Bestimmung im Eisessig folgte.

g Substanz	g Lösungsmittel	% Gehalt	Beob. Depression	Molekulargewicht Gef.	Ber.
0,0768	25	0,3072	0,061°	196,4	185,6
0,1547		0,6188	0,129°	187,1	
0,2260		0,9040	0,182°	193,6	
0,3083		1,2332	0,242°	198,7	

Dem Körper konnte demnach nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die empirische Formel $C_{10}H_{19}NO_2$ zugelegt werden. Leitete man in seine ätherische Lösung gasförmige Salzsäure, so fand eine feinkristallinische Abscheidung statt. Der von den Kristallen dekantierte Aether verdunstete ohne Rück-

stand. Smp. nach dem Umkristallisieren aus Essigester 100° bis 101°.

Die polarimetrische Bestimmung des Chlorhydrats ergab: $\alpha_D = -0{,}61°$, $[\alpha] = -12{,}84°$.

Titration.

0,1451 g Substanz verbrauchten 6,55 ccm n/10 NaOH.

Für $C_{10}H_{19}NO_2HCl$:

Ber.: HCl 16,45.

Gef.: HCl 16,47.

Mit Soda konnte das ursprüngliche Oxim regeneriert werden. Zu bemerken ist, daß der beschriebene Körper, der von den obengenannten Forschern bei der Darstellung von Poleymenthoxim nicht gefunden wurde, nicht ein nur einmal dargestelltes Zufallsprodukt war. Er wurde bei 4 aufeinanderfolgenden Versuchen in einer Ausbeute von 5—10% gefunden.

Oxaminopulegon Smp. 156°—157°.

Zum Vergleich mit dem Körper $C_{10}H_{19}NO_2$ vom Smp. 126° bis 123° wurde das von Beckmann und Pleißner erhaltene Oxaminopulegon vom Smp. 156°—157°[50] dargestellt, dem die gleiche empirische Formel zukommt. 20 Teile Pulegon, 10 Teile Alkohol, 30 Teile Aether, 12 Teile Hydroxylaminhydrochlorid und die berechnete Menge Natriumbicarbonat wurden 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde sodann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Da das Oxaminopulegon mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, schlug es sich im Destillationskolben nieder. Es wurde abgenutscht, aus heißem Aether umkristallisiert und schmolz bei 157°. Die polarimetrische Bestimmung ergab in 10%iger alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -83{,}21°$. Beckmann und Pleißner haben $[\alpha]_D = -83{,}44°$ festgestellt. Das Chlorhydrat Smp. 117°—118° und $[\alpha]_D = 32{,}56°$, der Benzoylester Smp. 137° und der Acetylester Smp. 149° wurden glatt er-

[50] Beckmann und Pleißner, Ann. Chem. 262 S. 6.

halten. Bei der Wasserdampfdestillation des nicht flüchtigen Oxims vom Smp. 157° war ein Oel übergetrieben, das Oximreaktion zeigte. Sein Chlorhydrat fiel schmierig aus ätherischer Lösung aus, war nicht zur Kristallisation zu bekommen und gab mit Soda wieder ein Oel. Zu seiner Reinigung wurde es bei 141°—142° und 23 mm Druck destilliert. Doch Geruch nach Pulegon und die Lösung in Alkali zeigte, daß dabei schwache Zersetzung eingetreten war. Zur Analyse mußte das Oxim in eine charakterisierte Verbindung übergeführt werden. Der Benzoylester war weder nach Schotten-Baumann, noch durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Pyridin zu erhalten. Durch 24stündiges Schütteln mit Pikrylchlorid und einem Ueberschuß von Natronlauge wurde schließlich das in Aether lösliche Pikrat dargestellt. Es war in Chloroform und heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. Es kristallisierte in großen, gelben Rhomboedern und schmolz nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 185°. Die polarimetrische Bestimmung in Chloroform ergab $[\alpha]_D = +3,14^0$, $[\alpha]_D = +31^0$.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.
0,1341 g Subst.: 0,2376 g CO_2; 0,062 g H_2O.
Für $C_{10}H_{18}ONOC_6H_2(NO_2)_3$:
Ber.: C 48,46; H 5,09.
Gef.: C 48,32; H 5,17.

Stickstoffbestimmung.
0,1214 g Subst.: 15,1 ccm N (19°, 755 mm).
Für $C_{10}H_{18}ONOC_6H_2(NO_2)_3$:
Ber.: N 14,14.
Gef.: N 14,23.

Durch 36stündiges Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr in der Wasserbombe wurde das Pikrat verseift. Trotz seiner Reinigung über das Pikrat war weder das Oxim, noch das Chlorhydrat im kristallisierten Zustand

zu erhalten. Die polarimetrische Bestimmung ergab: $\alpha_D = -4{,}19^0$, $[\alpha]_D = -43{,}61^0$.

Reduktion des Oxaminopulegons vom Smp. 157°.

Das Oxim wurde nach der schon früher angewandten Methode reduziert mit Natrium in alkoholischer Lösung. Es trat Amingeruch auf, das Aminchlorhydrat war zähflüssig, das freie Amin zog Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfloß. Das Aminchlorhydrat wurde in petrolätherischer Lösung mit Soda zersetzt. In die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das Chlorhydrat fiel als schneeweißes Pulver aus, das jedoch beim Absaugen verschmierte. Der Körper wurde abgenutscht, ohne daß er mit Luft in Berührung kam. Um die letzten Spuren von Petroläther zu entfernen, wurde Luft über ihn geleitet, die ein Rohr mit Phosphorpentoxyd zuvor hatte passieren müssen. Durch Lackmuspapier und Silbernitrat konnte dabei die Abspaltung von Chlorwasserstoff nachgewiesen werden. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln war eine Analyse nicht möglich.

Das Salz wurde mit Benzoylchlorid und Natronlauge zwei Stunden in ätherischer Lösung geschüttelt. Faserige, weiße Nadeln schieden sich ab, die in kaltem Alkohol nahezu unlöslich waren, in heißem und in Chloroform sich leicht lösten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol schmolz der Körper bei 202°—203°. Die polarimetrische Bestimmung in Chloroform ergab $\alpha_D = -4{,}11^0$, $[\alpha]_D = -21{,}61^0$.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung.

0,1321 g Subst.: 0,3836 g CO_2; 0,0957 g H_2O.

0,1512 g Subst.: 5,15 ccm N (21°, 762 mm).

für $C_{10}H_{19}N\begin{matrix}C_6H_5CO\\ \\ C_6H_5CO\end{matrix}$

Ber.: C 79,29; H 8,05; N 3,86.
Gef.: C 79,20; H 8,11; N 3,92.

Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte nach Beckmann durch Gefrierpunktserniedrigung in 20 g Benzol.

g Substanz	g Lösungsmittel	% Gehalt	Beob. Depression	Molekulargewicht Gef.	Ber.
0,1215	20,0	0,6075	0,080°	353,5	363,2
0,2343		1,1705	0,163°	367,7	
0,3541		1,7705	0,253°	358,3	

Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung und seinem Verhalten gegen Sulfurylchlorid kann dem Körper wohl die Formel eines tertiären Amins

$C_{10}H_{19}N\begin{matrix}C_6H_5CO\\ \\ C_6H_5CO\end{matrix}$ zuerkannt werden

Reduktion des Oxanminopulegons vom Smp. 126°—127°.

Die Reduktion erfolgte, wie bereits früher beschrieben ist. Das Aminchlorhydrat war in Wasser, Alkohol, Benzol leicht löslich und kristallisierte in feinen weißen Nädelchen. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester war der Smp. 203°. Die polarimetrische Bestimmung ergab

$$\alpha_D = -0{,}83^\circ, \quad [\alpha]_D = -5{,}59^\circ.$$

Titration.

0,2013 g Substanz brauchten 10,4 ccm n/10 NaOH.
Für $C_{10}H_{18}ONHHCl$:
Ber.: HCl 19,03.
Gef.: HCl 18,84.

Nach Schotten-Baumann wurde das Benzoat dargestellt, das nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 150° schmolz. Es kristallisierte in glänzenden, weißen Nadeln. Die polarimetrische Bestimmung in Chloroform ergab

$$\alpha_D = -9{,}18^\circ,\ [\alpha]_D = -103{,}13^\circ.$$

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung.
0,1211 g Subst.: 0,3318 CO_2; 0,0921 g H_2O.
0,1231 g Subst.: 5,5 ccm N (17°, 755 mm).
Für $C_{10}H_{18}ONOCC_6H_5$:
Ber.: C 74,67; H 8,49; N 5,13.
Gef.: C 74,73; H 8,51; N 5,21.

Nach der Titration des Aminchlorhydrats und Analyse des Benzoats hat das freie Amin die Formel $C_{10}H_{18}ONH$. Das Natrium hat das Molekül unter Wegnahme eines Atoms Sauerstoff im übrigen unverändert gelassen.

Reduktion des ölförmigen Oxaminopulegons.

Dieser Körper gab bei der Reduktion mit Natrium in alkoscher Lösung ein Aminchlorhydrat vom Smp. über 280° und $[\alpha]_D = -35{,}64^\circ$.

Danach war das Reduktionsprodukt mit l Menthylaminchlorhydrat identisch. Seine Benzoyl- und Bromcamphersulfosäurederivate stimmten nach ihren Smp. 156° und 206°—207° und ihren Drehungen $[\alpha]_D = -61{,}88^\circ$ und $[\alpha]_D = -72{,}41^\circ$ ebenfalls mit den entsprechenden l Menthylaminabkömmlingen überein. In diesem Falle hatte also die Reduktion unter Herausnahme des gesamten Wasserstoffs zum l Menthylamin geführt.

Invertierungsversuche von l Menthon mit flüssigem Chlor- und Bromwasserstoff.

In ein U-Rohr aus dünnwandigem Glas wurden in eine Lösung vn 3 g l Menthon $[\alpha]_D = -25{,}9^\circ$ in 12 g Isopentan unter Kühlung mit flüssiger Luft sorgfältig getrocknete gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach einiger Zeit schied sich die Salz-

säure fest ab, die Lösung des Menthons erstarrte ebenfalls. Durch zeitweiliges Entfernen des Rohres aus dem Kühlbad gelang es, das Menthon-Pentangemisch mit dem gleichen Volumen flüssiger Salzsäure längere Zeit in Lösung zu halten. Nach zweistündiger Einwirkung der Salzsäure ließ man diese sich langsam verflüchtigen, der Rest, der in der Lösung zurückgehalten wurde, konnte durch Natriumbicarbonat abgestumpft werden. Die polarimetrische Bestimmung ergab $[\alpha]_D = -3{,}19^\circ$.

Bei weiteren Versuchen wurde die Einwirkungsdauer der Salzsäure variiert. Folgende Drehungen wurden beobachtet:

nach 1stündiger Einwirkung $[\alpha]_D = +2{,}93^\circ$,
nach 4stündiger Einwirkung $[\alpha]_D = +3{,}01^\circ$,
nach 6stündiger Einwirkung $[\alpha]_D = +2{,}46^\circ$.

Auch bei Verwendung größerer Mengen Invertierungsmittel waren keine höheren Drehungen zu erzielen.

Das Menthon war bei -50° völlig erstarrt. Darüber wurde die vierfache Menge fester Salzsäure abgeschieden. Durch vorsichtiges Erwärmen mit der Hand konnten beide bei -95° in Lösung gehalten werden. Die Lösung war braun. Nach zweistündiger Reaktionsdauer betrug die Drehung $[\alpha]_D = +6{,}48^\circ$. Auch in diesem Falle führten Variationen zu keiner wesentlich höheren Drehung.

Entsprechend ausgeführte Invertierungen mit flüssigem Bromwasserstoff gaben Drehungen schwankend zwischen $[\alpha]_D = +2{,}49^\circ$ und $[\alpha]_D = +5{,}46^\circ$. Ein weiterer Versuch sollte ergeben, ob Invertierung durch Salzsäure unter hohem Druck erfolgt. In ein Bombenrohr wurde unter Kühlen mit flüssiger Luft in 2 g Menthon gasförmige Salzsäure eingeleitet. Als im Rohr ungefähr 10 g Salzsäure abgeschieden waren, wurde das Rohr zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur $t = 18^\circ$ 36 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Rohr vorsichtig mit einer Aether-Kohlensäuremischung von -80° vorgekühlt, weiter mit flüssiger Luft bis zum Erstarren des Inhaltes abgekühlt und sodann abgesprengt. Die polarimetrische Bestimmung ergab: $[\alpha]_D = +4{,}19^\circ$.

Ergebnis.

Thymomenthol.

Thymol läßt sich katalytisch bei Gegenwart von Platinmohr zu einem optisch inaktiven Hexahydrothymol hydrieren. Beim Arbeiten unter Ueberdruck werden leicht größere Mengen in kurzer Zeit reduziert. Für die Darstellung des Katalysators hat sich als vorteilhaft zur Gewinnung eines möglichst aktiven Präparats erwiesen, die Reduktion des Platintetrachlorids durch Formaldehyd in Gegenwart von Natriumhydroxyd vorzunehmen, das aus metallischem Natrium selbst gewonnen ist. Das Hexahydrothymol läßt sich durch sein Benzoat, sein Oxydationsprodukt, Semicarbazon, Oxime und Oximchlorhydrate, Aminchlorhydrat und Benzoylamin als ein einheitliches Thymomenthol charakterisieren. Eigentümlich ist, daß man von demselben Menthon zwei verschiedene Oxime erhält, je nach der Darstellungsmethode. Sämtliche Derivate sind wie Thymomenthol selbst optisch inaktiv und lassen sich auch nicht durch fraktionierte Kristallisation oder wie die Oxime durch optisch aktive Säuren in ihre aktiven Isomere zerlegen. Auch das Thymomenthylaminbromcamphersulfonat ist in seinen sämtlichen Fraktionen einheitlich.

Das von Brunel dargestellte Oxim hat den Smp. 80°, das Semicarbazon 159°. Das bei den entsprechenden Versuchen dargestellte Oxim nach Beckmann schmilzt bei 99°—100°, das nach Auwers bei 82°, das Semicarbazon bei 147°. Die beiden optisch inaktiven Thymomenthole dürften demnach nicht identisch sein.

Pulegomenthol.

Pulegon wird katalytisch bei Gegenwart von Platinmohr zu einem flüssigen Pulegomenthol vom Siedepunkt 212° und $[\alpha]_D = +27{,}14°$ hydriert. Beim Arbeiten unter Druck wird die Reaktionsdauer ganz bedeutend herabgesetzt.

Benzoylpulegomenthol ist zähflüssig und gibt nach dem Verseifen das ursprüngliche flüssige Menthol von gleicher Drehung. Sein Menthon dreht $[\alpha]_D = +21{,}18°$ und wird durch Schwefelsäure zu einem Menthon von $[\alpha]_D = +30{,}17°$ invertiert. Das invertierte Pulegomenthon ist, wie sich aus seinem Oxim schließen läßt, identisch mit dem r invertierten Menthon. Das ursprüngliche Pulegomenthon gibt ferner ebenso wie das r invertierte Menthon l Menthonsemicarbazon vom Smp. 184° und r Menthonsemicarbazon vom Smp. 116°. Das Semicarbazon vom Smp. 184° läßt sich unter Einwirkung von Natronlauge und Wasserdampf hydrolysieren zu einem schwach invertierten Menthon. Eine Anlagerung von Natriumbisulfit, Natriumbiselenit und Natriumbitellurit an Pugegomenthon ist nicht zu erreichen. Bei der Oxydierung gibt Pulegomenthon ein vom r inveriterten Menthoxim und d Isomenthoxim durchaus verschiedenes Produkt. Pulegomenthoxim ist zähflüssig und besitzt die Drehung $[\alpha]_D = +43{,}13°$. Das Chlorhydrat liefert den Beweis für die Einheitlichkeit des Oxims. Die Anlagerung von Bromwasserstoff an das Oxim hat l invertierende Wirkung. Durch Veresterung mit Nitrobenzoësäure und Behandlung mit optisch aktiven Säuren läßt sich das Oxim nicht in Isomere zerlegen.

Die Reduktion des Oxims mit Natrium in alkoholischer Lösung greift energisch in das Molekül ein. Dabei wurde, selbst dann, als 50 g Amin zur Verfügung standen, nur l Menthylamin festgestellt. Die verschiedenen Fraktionen des l Menthylamins wurden weiter als solches einwandfrei durch das Benzoat und Bromcamphersulfonat charakterisiert.

Entgegen den Literaturangaben wurden bei der Reduktion von Bromwasserstoffpulegon zunächst nur r Menthone erhalten.

Diese geben zähflüssige Oxime, aus denen sich über das Chlorhydrat hinweg nur 1 Menthoxim ausscheiden läßt. Zur Darstellung von 1 Poleymenthoxim vom Smp. 85° ist ein Verfahren gefunden, das im experimentellen Teil genau beschrieben wird. Dieses Poleymenthon gibt ein einheitliches Poleymenthoxim vom Smp. 87°—88°, das sich weder über sein Chlorhydrat noch durch Kuppelung mit optisch aktiven Säuren zerlegen läßt. Bei der Reduktion des Oxims mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht neben geringen Mengen l Menthon l Menthylamin, wie außer durch das Chlorhydrat noch weiter durch das Benzoat und Bromcamphersulfonat ohne Zweifel nachgewiesen werden konnte.

Bei der Darstellung des Poleymenthoxims werden ferner durch Behandlung des ölförmigen Reaktionsprodukts mit Petroläther Kristalle vom Smp. 126°—127° und $[\alpha]_D = +33{,}90°$ abgeschieden, die Oximreaktion besitzen, ein Chlorhydrat vom Smp. 100°—101° und $[\alpha]_D = -12{,}84°$ geben, und denen nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die gleiche empirische Formel $C_{10}H_{19}NO_2$ zukommt wie dem von Beckmann und Pleißner erhaltenen Oxaminopulegon vom Smp. 157°. Bei der Darstellung dieses letzteren wird daneben ein flüssiges Oxim erhalten, das durch Wasserdampfdestillation vom Hauptprodukt trennbar ist. Dieses flüssige Oxim besitzt gleichfalls, wie die Analyse seines Pikrats vom Smp. 185° zeigt, die empirische Formel $C_{10}H_{19}NO_2$.

Diese drei Körper weisen bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung ein gänzlich verschiedenes Verhalten auf. Oxaminopulegon Smp. 157° gibt ein Amin $C_{10}H_{19}NH_2$, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Sein Chlorhydrat ist unbeständig und spaltet an der Luft Chlorwasserstoff ab. Mit Benzoylchlorid bildet es ein tertiäres Amin

$$C_{10}H_{19}N\begin{matrix}\diagup COC_6H_5\\ \diagdown COC_6H_5\end{matrix}$$

Oxaminopulegon Smp. 126°—127° gibt ein Aminchlorhydrat vom Smp. 202°—203° und der Formel $C_{10}H_{18}ONHHCl$, das Benzoylderivat schmilzt bei 150° und hat die Formel $C_{10}H_{18}ONCOC_6H_5$. Im Gegensatz zur Reduktion des estereren Oxims, bei dem der gesamte Sauerstoff herausgenommen ist, ist beim letzteren das Molekül unter Herausnahme von 1 Atom Sauerstoff sonst unverändert geblieben. Diesem Reduktionsprodukt kommt mithin die gleiche Formel zu wie dem Reduktionsprodukt des Oxaminopulegons vom Smp. 157° mit Jodwasserstoff. Die Reduktion des ölförmigen Oxaminopulegons führt unter Herausnahme des gesamten Sauerstoffs zu l Menthylamin.

Invertierungsversuche von l Menthon mit flüssigem Chlor- und Bromwasserstoff.

Bei Invertierungen mit flüssigem Chlor- und Bromwasserstoff sind nur schwache r Drehungen zu beobachten. Die Drehungen schwankten zwischen $[\alpha]_D = +2{,}46°$ und $[\alpha]_D = +6{,}48°$. Die geringen Drehungen sind wohl zum Teil auf Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen tiefen Temperaturen zurückzuführen.

Diese Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie Berlin-Dahlem ausgeführt.

Es sei mir gestattet,

Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Beckmann

für die Anregung zur Arbeit, sowie für seine jederzeit wohlwollende und liebenswürdige Unterstützung herzlich zu danken.

Lebenslauf.

Am 9. Dezember 1890 wurde ich, Erich Bark, zu Wischwill, Ostpr., als Sohn des Gerichtsvollziehers Friedrich Bark und seiner Ehefrau Laura geb. Schikowski, geboren. Konfession evangelisch. Nach Uebersiedlung meiner Eltern nach Tilsit besuchte ich daselbst das Kgl. Realgymnasium, das ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Vom Sommersemester 1911 bis zum Sommersemester 1914 einschließlich studierte ich an der Universität zu Berlin Chemie, Physik, Botanik, Technologie und Philosophie und hörte Vorlesungen und hatte Uebungen bei den Herren Professoren Behrendt, Bornhak, Dessoir, Erdmann, E. Fischer, Gabriel, Grunmach, Haberlandt, Lasson, Nernst, Riehl, Rubens, Sering, Wagner, Weinstein und Wichelhaus.

Im Wintersemester 1912/13 legte ich am I. chem. Institut der Universität Berlin das Verbandsexamen ab. Vom Sommersemester 1913 bis zum Wintersemester 1914/15 führte ich im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie Berlin-Dahlem meine Dissertationsarbeit aus. Am 6. Mai 1915 legte ich vor der philosophischen Fakultät der Universität zu Berlin die Promotionsprüfung ab.